

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-283156

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 6/18

H01M 10/36

(21)Application number : 08-094225

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
FURUKAWA CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.1996

(72)Inventor : TAKADA KAZUNORI
IWAMOTO KAZUYA
KONDO SHIGEO
IKEDA NOBUHIKO
YAMAMOTO KAZUTOMI
UEMATSU TOSHIKATSU

(54) LITHIUM ION CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion conductive solid electrolyte which displays superior electrochemical characteristics such as high ion conductivity, low electron conductivity, and the like.

SOLUTION: Lithium hydroxide and gas-like sulfur source are allowed to react at 130° C or more and less than 445° C so as to be used as lithium sulfide for obtaining solid electrolyte after reacting with silicon sulfide. As the gas-like sulfur source, hydrogen sulfide, or sulfur vapor containing hydrogen. As the silicon sulfide for obtaining the solid electrolyte after reacting with the lithium sulfide, silicon powder is added to fused sulfur, and is stirred so as to be dispersed in the sulfur, and the silicon powder-dispersed sulfur is heated in a pressure-reduced reaction vessel so as to be synthesized and used. The mixing rate of the silicon and the sulfur is set to 1:2.2 to 1:3.6 in mole ratio, and a heating temperature in the reaction vessel is set to 400° C or more and less than 800° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3510420

[Date of registration] 09.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-283156

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|--------|
| H 0 1 M 6/18 | | | H 0 1 M 6/18 | A |
| 10/36 | | | 10/36 | A |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-94225 | (71) 出願人 | 000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996)4月16日 | (71) 出願人 | 000165974 古河機械金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 |
| | | (72) 発明者 | 高田 和典 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 岩本 和也 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 東島 隆治 (外1名) 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン伝導性固体電解質およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高いイオン伝導性と、低い電子伝導性などの優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質を提供することを目的とする。

【解決手段】 硫化ケイ素と反応させて固体電解質を得るための硫化リチウムとして、水酸化リチウムとガス状硫黄源を130℃以上445℃以下の温度で反応させたものを用いる。ガス状硫黄源としては、硫化水素、または水素を含む硫黄蒸気を用いる。また、硫化リチウムと反応させて固体電解質を得るための硫化ケイ素として、ケイ素粉末を熔融硫黄に添加、攪拌して硫黄中に分散させ、このケイ素粉末を分散した硫黄を減圧した反応容器内で加熱することにより合成したものを用いる。ケイ素と硫黄の混合割合は、モル比で1:2、2~1:3、6、反応容器内での加熱温度は400℃以上800℃以下とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン伝導性固体電解質であって、前記硫化リチウムが、水酸化リチウムとガス状硫黄源を130℃以上445℃以下の温度で反応させて合成したものであることを特徴とするリチウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項2】 少なくとも硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン伝導性固体電解質であって、前記硫化ケイ素が、ケイ素粉末を分散した硫黄を減圧下で加熱して合成したものであることを特徴とするリチウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項3】 水酸化リチウムとガス状硫黄源を130℃以上445℃以下の温度で反応させることにより硫化リチウムを合成する工程、少なくとも硫化ケイ素と前記の合成された硫化リチウムとを含む複数の化合物を不活性雰囲気中において加熱溶解する工程、および前記溶解物を冷却する工程を有することを特徴とするリチウムイオン伝導性固体電解質の製造方法。

【請求項4】 溶解硫黄にケイ素粉末を添加、攪拌してケイ素粉末を溶解硫黄中に分散させる工程、ケイ素粉末を分散した硫黄を減圧された反応容器内で加熱することにより硫化ケイ素を合成する工程、および少なくとも硫化リチウムと前記の合成された硫化ケイ素とを含む複数の化合物を不活性雰囲気中において加熱溶解する工程、および前記溶解物を冷却する工程を有することを特徴とするリチウムイオン伝導性固体電解質の製造方法。

【請求項5】 溶解硫黄にケイ素粉末を添加、攪拌してケイ素粉末を溶解硫黄中に分散させる工程、前記ケイ素粉末を分散した硫黄を減圧された反応容器内で加熱することにより硫化ケイ素を合成する工程、水酸化リチウムとガス状硫黄源を130℃以上445℃以下の温度で反応させて硫化リチウムを合成する工程、少なくとも前記の合成された硫化リチウムと前記の合成された硫化ケイ素とを含む複数の化合物を不活性雰囲気中において加熱溶解する工程、および前記溶解物を冷却する工程を有することを特徴とするリチウムイオン伝導性固体電解質の製造方法。

【請求項6】 前記ガス状硫黄源が、硫化水素、または水素を含む硫黄蒸気である請求項3または5記載のリチウムイオン伝導性固体電解質の製造方法。

【請求項7】 前記ケイ素粉末と硫黄の混合率が、モル比で1:2、2~1:3、6である請求項4または5記載のリチウムイオン伝導性固体電解質の製造方法。

【請求項8】 前記ケイ素粉末を分散した硫黄を減圧された反応容器内で加熱する温度が400℃以上800℃以下である請求項4または5記載のリチウムイオン伝導性固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、全固体リチウム電池に用いられるリチウムイオン伝導性固体電解質、およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータや携帯電話等のポータブル機器の開発にともない、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。特に、リチウム電池は、リチウムが小さな原子量を持ちかつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われている。一方、これらの用途に用いられる電池は、電解質に液体を使用しているため、電解質の漏液等の問題を皆無とすることができない。こうした問題を解決し信頼性を高めるため、また素子を小型、薄型化するためにも、液体電解質を固体電解質に代えて、電池を全固体化する試みが各方面でなされている。特に、先に述べたリチウム電池に関しては、そのエネルギー密度が高く、さらに電解質として可燃性の有機溶媒を用いていることから、電池に異常が生じた際には電池が発火する等の恐れがある。そのため、電池の安全性を確保するために、不燃性の固体材料で構成される固体電解質を用いた全固体リチウム電池の開発が望まれている。

【0003】このような電池に用いられる固体電解質としては、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、あるいはこれらの誘導体などが知られている。これらの固体電解質は、実用電池に応用するためには、イオン伝導性が低い、あるいは電位窓が狭いなどの問題があり、実用電池にはほとんど応用されていないのが現状である。これに対して、 Li_2S-SiS_2 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 等の硫化物ガラスや、これらのガラスに LiI などのハロゲン化リチウム、 $LiPO_3$ などのリチウム酸素酸塩をドーブしたリチウムイオン伝導性固体電解質は、 $10^{-4} \sim 10^{-3} S/cm$ の高いイオン伝導性を有し、電池への応用が期待されるものとなっている。これらの硫化物ガラスは、ガラス形成剤である SiS_2 、 P_2S_5 、 B_2S_3 などと、ガラス修飾剤である Li_2S を混合し、加熱溶解した後急冷することによって得られる。特に、 Li_2S-SiS_2 系の固体電解質は、 SiS_2 が、 P_2S_5 、 B_2S_3 に比べて沸点の高い硫化物であるため、加熱溶解過程を密閉雰囲気で行う必要がないため、大量合成を行う上でもっとも適したものの一つである。

【0004】 Li_2S-SiS_2 系固体電解質の原材料である硫化リチウムの合成法としては、以下の方法が知られている。

L-1: 不活性ガス雰囲気あるいは減圧下で硫酸リチウムを蔗糖、澱粉などの有機物で加熱還元する。

L-2: 不活性ガス雰囲気あるいは減圧下で硫酸リチウムをカーボンブラックや黒鉛粉末で加熱還元する。

L-3: 硫化水素リチウムエタノール化物を水素気流中

で加熱分解する。

L-4: 金属リチウムを、硫化水素や硫黄蒸気と常圧や加圧下で加熱し、直接反応させる。また、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系固体電解質のもう一方の原材料である硫化ケイ素の合成法としては、以下の方法が知られている。

S-1: 不活性ガス雰囲気中で酸化ケイ素と硫化アルミニウムを反応させる。

S-2: ケイ素の有機化合物を熱分解する。

S-3: 硫化水素とケイ素を水素雰囲気中で反応させる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら通常の合成法により得られる硫化リチウムや硫化ケイ素を原材料として用いて合成した $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系固体電解質は、以下の課題を有していた。まず、硫化リチウムについて述べると、(L-1)や(L-2)の方法においては、硫酸リチウムを完全に還元するために過剰の蔗糖、澱粉などの有機物、あるいはカーボンブラックや黒鉛粉末などの炭素材料を添加する。その結果、合成された硫化リチウム中には、有機物が加熱分解することにより生じた炭素や添加した炭素材料が残存しやすい。さらに、硫酸リチウムは親水性であり、一方カーボンブラックや黒鉛粉末、さらには有機物が加熱分解することにより生じる炭素は親油性であるため、両者は均一に分散されにくい。その結果、硫酸リチウムの還元が不十分となり、さらに多量の炭素が硫化リチウム中に残存しやすい。そのため、これらの合成法により得られた硫化リチウムを原材料として固体電解質を合成した場合には、電解質中に炭素が存在した状態となり、固体電解質に本来あってはならない電子伝導性が生じる結果となる。

【0006】また、(L-3)の方法に用いられる硫化水素リチウムエタノール化物は、そのものの自体の製造法が複雑であり、コスト的にも高価なものとなるため、電池材料への応用には適したものとは言い難い。(L-4)の金属リチウムを硫化水素や硫黄蒸気と直接反応させる方法は、この反応が高温で爆発的に進行するため、低温で行う必要がある。その結果、逆に金属リチウムの表面およびその近傍でしか反応が進行せず、金属リチウムが残存する傾向にある。その結果、この方法により得られる硫化リチウムを用いて固体電解質を合成した場合には、電解質中にも金属リチウムが残存し、電解質に電子伝導性が生じやすい。またさらに、このような電解質を用いて全固体リチウム電池を構成した場合には、この残存する金属リチウムにより電極活物質が還元され、所望の電池特性が得られにくいという問題を有していた。

【0007】次に、硫化ケイ素について述べる。まず、(S-1)の方法によって合成した硫化ケイ素を用いて固体電解質を合成した場合には、硫化アルミニウムが比較的高価な化合物であるため固体電解質のコストが高いものとなると共に、得られた固体電解質中に酸化アルミ

ニウムが残存する。酸化アルミニウムは、電気絶縁性の物質であるため、得られた固体電解質のイオン伝導性が低いものとなる。(S-2)の方法により合成された硫化ケイ素を用いて固体電解質を合成した場合にも、有機ケイ素化合物が高価であるため、電解質のコストが高いものとなるという問題を有していた。(S-3)の方法で硫化ケイ素を合成した場合には、合成温度が 1200°C 以上と高温になるため、反応容器が侵され、容器の成分が硫化ケイ素中に混入しやすい。その結果、このような方法で合成した硫化ケイ素を用いて固体電解質を合成した場合には、反応容器の成分が固体電解質中に不純物として混入する。その結果、この不純物が酸化還元を受けるなどにより、分解電圧が低下するなどの固体電解質の電気化学特性に悪影響を及ぼしやすいという問題を有していた。

【0008】本発明は、以上の課題を解決し、優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質を提供することを目的とする。

【0009】

20 【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも硫化ケイ素と硫化リチウムとを含む複数の化合物を不活性雰囲気中において加熱溶解し、この溶解物を冷却してリチウムイオン伝導性固体電解質を製造するに際して、硫化リチウムとして、水酸化リチウムとガス状硫黄源を 130°C 以上 445°C 以下の温度で反応させて得たものを用いる。本発明は、また硫化ケイ素として、熔融硫黄にケイ素粉末を添加、攪拌してケイ素粉末を熔融硫黄中に分散させ、このケイ素粉末を分散した硫黄を減圧された反応容器内で加熱することにより合成した硫化ケイ素を用いる。

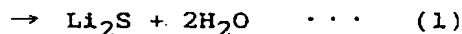
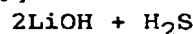
30 【0010】水酸化リチウムと反応させて硫化リチウムを得るためのガス状硫黄源としては、硫化水素、または水素を含む硫黄蒸気を用いる。また、硫化ケイ素を得るための原料のケイ素と硫黄の混合率を、モル比で1:2.2~1:3.6とする。さらに、ケイ素粉末を分散した硫黄を減圧された反応容器内で加熱する際の加熱温度を、 400°C 以上 800°C 以下とする。

【0011】

40 【発明の実施の形態】本発明の実施形態において、水酸化リチウムと反応させて硫化リチウムを合成するためのガス状硫黄源として、硫化水素、または水素を含む硫黄蒸気を用いる。ガス状硫黄源として硫化水素を用いた場合の硫化リチウムを合成する反応式は、次式(1)で表される。

【0012】

【化1】



50 【0013】したがって、従来の合成法によって得られ

る硫化リチウム中に残存しやすい炭素や金属元素が残存する可能性がない。その結果、この反応式により得られる硫化リチウムを用いると、これら炭素や金属元素を不純物として含まない固体電解質を得ることができる。また、上記の反応温度が130℃より低い場合には、上記の反応が極めて遅く、反応生成物中に水酸化リチウムが残存しやすい。その結果、130℃より低い反応温度で得られた硫化リチウムを用いて固体電解質を合成した場合には、固体電解質中に水酸化リチウムが不純物として存在し、イオン伝導性が低下する。さらに、このような

【0014】また、上記の反応温度が445℃より高い場合には、水酸化リチウムの溶融が生じ、その結果、水酸化リチウム粒子間の融着が起こって塊状になり、反応が進行しにくくなる。その結果、同様に反応生成物中に水酸化リチウムが残存しやすくなる。このような硫化リチウムを用いた場合の固体電解質は、上記と同様の問題を呈する。このため、少なくとも硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物よりリチウムイオン伝導性固体電解質を合成するには、硫化リチウムとして、水酸化リチウムとガス状硫黄源を130℃以上445℃以下の温度、さらに好ましくは300℃以上400℃以下の温度で反応させたものを用いることが好ましい。

【0015】水酸化リチウムとガス状硫黄源との反応は、固相/気相反応である。固相/気相反応を促進するための手段としては、固相の表面積を大きくすることが有効である。そのために、水酸化リチウムの粒径としては、直径が1.5mm以下、さらには1.2mm以下のものが好ましい。一方、上記の式(1)により生成する水はガス状硫黄源と共に除去されるが、水酸化リチウムの粒径が小さすぎる場合には、水酸化リチウムが水に随伴し、排ガスと共に反応系から排出されてしまう。そのため、用いる水酸化リチウムの粒径としては、直径が0.1mm以上、さらには0.7mm以上のものが好ましい。さらに、ガス状硫黄源としては、取り扱いの簡便さからは硫化水素が適しており、また排ガスの再利用の点からは硫黄蒸気と水素の混合ガスが適している。

【0016】次に、ケイ素と硫黄を反応させて硫化ケイ素を合成するに際して、ケイ素粉末をあらかじめ溶融硫黄に添加、攪拌して、ケイ素粉末表面を完全に硫黄で被覆することによって、低温におけるケイ素と硫黄の反応を促進させることができる。そのため、硫化ケイ素合成時の反応容器材質などの混入を防ぐことができ、得られる硫化ケイ素を用いて合成した固体電解質の特性を良好

なものとすることができる。従って、少なくとも硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物よりリチウムイオン伝導性固体電解質を合成するための硫化ケイ素としては、ケイ素粉末を溶融硫黄に添加、攪拌して、ケイ素粉末を溶融硫黄中に分散させ、こうしてケイ素粉末を分散させた硫黄を収容した反応容器内を減圧とした後、加熱することにより合成したものが好ましく用いられる。さらに、上記ケイ素と硫黄の反応において、硫黄の混合量が少ない場合には、ケイ素粉末の表面が完全に硫黄により被覆されないため、低温で反応が開始されない。また、硫黄の量が過剰である場合には、反応後に硫黄を除去する必要が生じる。従って、ケイ素と硫黄を反応させて硫化ケイ素を得るには、ケイ素と硫黄の混合比はモル比で1:2、2~1:3、6であることが好ましい。

【0017】またさらに、反応容器内を減圧とした後の加熱温度が400℃より低い場合には、ケイ素と硫黄の反応が開始せず、反応生成物中にケイ素が大量に残留する。その結果、このような温度で合成した硫化ケイ素を用いて固体電解質を合成した場合には、固体電解質中に存在するケイ素により、固体電解質に電子伝導性が生じる。また一方、反応温度が800℃より高い場合には、反応途中でケイ素が焼結し、反応がケイ素粉末の表面に留まり、内部にはケイ素が残留する結果となる。そのため、800℃よりも高い温度で合成した硫化ケイ素を用いた固体電解質では、上記と同様に電子伝導性が生じる。従って、反応容器内を減圧とした後の加熱温度としては、400℃以上800℃以下、さらに好ましくは500℃以上700℃以下とすることが好ましい。また、少なくとも硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物よりリチウムイオン伝導性固体電解質を合成するにあたり、上記の方法により合成された硫化リチウムと、上記の方法により合成された硫化ケイ素の両方を用いることによって、さらに良好な電気化学的特性を示す固体電解質を得ることができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

《実施例1》本実施例では、各種硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン伝導性固体電解質として、 $0.01Li_2PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$ で表されるオキシ硫化物ガラスを合成し、その電気化学特性を評価した。以下にその詳細を述べる。まず、下記の方法で硫化リチウムを合成した。内径15mm、長さ200mmの硬質ガラス管中央部に、直径0.5mmの穴を多数あけたステンレス鋼製の多孔板を取り付けた。このガラス管の前記多孔板上方の流動反応層に、粒子径が0.7mm~1.2mmの範囲に分級した水酸化リチウム-水塩を充填し、多孔板の下部からアルゴンガスを1000ml/分の割合で導入しつつ、250℃に加熱し、水酸化リチウム-水塩の付着水と結晶水を除去した。その後、導入ガスを硫化

水素に切り替え、60分間反応させることにより、硫化リチウムを得た。

【0019】つぎに、硫化ケイ素を下記の方法で合成した。内容量500mlのステンレス鋼製の容器に、純度が99.9999%の硫黄350gを秤量し、125℃に保持されたオイルバス中に入れて硫黄を溶融させた。つぎに純度が99.9999%のケイ素粉末100gを秤量し、溶融硫黄を攪拌しつつケイ素粉末を投入し、1時間攪拌を続けることで、ケイ素粉末表面を硫黄に湿潤させ、溶融硫黄中に分散させた。この容器をオイルバスから取り出し放冷後、内容物を粗粉碎し、石英製の容器に充填した。その後容器内を排気し、容器を密封した。この密封容器を電気炉中で一部を470℃で、また他の一部を700℃でそれぞれ150時間加熱した。容器を冷却後、内容物を取り出し、硫化ケイ素を得た。

【0020】《比較例》つづいて、比較のために従来より知られた方法により硫化リチウム、および硫化ケイ素を合成した。

〔硫化リチウムの合成〕

Li-1：硫酸リチウムと蔗糖を混合し、アルゴン気流中900℃で5時間加熱した。

Li-2：硫酸リチウムとカーボンブラックを混合し、アルゴン気流中900℃で5時間加熱した。

Li-3：硫化水素リチウムエタノール化物(2LiHS·C₂H₅OH)を水素気流中、300℃で2時間加熱した。

Li-4：金属リチウムと硫黄を混合し、アルゴン気流中115℃に加熱した。

〔硫化ケイ素の合成〕

Si-1：酸化ケイ素と硫化アルミニウムの混合物をを酸化アルミニウム坩堝中に入れ、窒素気流中1300℃で150時間加熱した。

Si-2：ケイ素と硫黄を石英管中に減圧封入し、1200℃で150時間加熱した。

【0021】上記のようにして得た硫化リチウム、硫化ケイ素を用い、以下の方法でリチウムイオン伝導性固体*

*電解質を合成した。硫化リチウム、硫化ケイ素、およびリン酸リチウムをモル比で63:36:1の割合で秤量し混合した。ただし、リン酸リチウムは、市販試薬特級品を用いた。この混合物をグラッシーカーボン製坩堝に充填し、アルゴンガス気流中で1000℃で2時間溶融した。この溶融物を双ローラーで超急冷することにより、リチウムイオン伝導性固体電解質を得た。このようにして得た固体電解質の電気化学特性を評価するため、下記のイオン伝導度の測定ならびに電気化学的安定性を調べるための電位-電流特性の測定を行った。固体電解質のイオン伝導度は、得られたリボン状の形態を有する固体電解質の両端に電極としてカーボンペーストを塗布し、交流インピーダンス法により測定した。また、電位-電流特性を測定するための測定セルは、固体電解質ガラスを粉碎した粉末を3トン/cm²でプレスして、直径10mm、厚さ3mmのペレットとし、このペレットの一方の端面に可逆電極として金属リチウム箔を、反対側の端面にイオンブロッキング電極として白金板をそれぞれ圧接して構成した。この測定セルを用い、8V(v s. Li⁺/Li)まで掃引速度5mV/secで電位掃引し、電位-電流挙動を記録した。

【0022】その結果、得られたイオン伝導度を表1に、8Vまで電位掃引した際に流れた酸化電流値を表2にそれぞれ示す。これらの結果から、イオン伝導度はいずれの固体電解質も1×10⁻³S/cm以上の値を示している。しかし、従来の合成法により得られた硫化リチウムあるいは硫化ケイ素を用いたものは、本発明による硫化リチウム、硫化ケイ素を用いたものに比べて大きな酸化電流値を示しており、電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じていることを示唆した。以上のことから、本発明によると電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じにくい、優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質が得られることがわかった。

【0023】

〔表1〕

| イオン伝導度 (×10 ⁻³ S/cm) | | 硫化リチウム | | | | |
|------------------------------------|------|--------|------|------|------|------|
| | | 本実施例 | Li-1 | Li-2 | Li-3 | Li-4 |
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 1.8 | 1.3 | 1.3 | 1.5 | 1.2 |
| | Si-1 | 1.4 | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.0 |
| | Si-2 | 1.5 | 1.1 | 1.3 | 1.0 | 1.1 |

【0024】

※ ※〔表2〕

| 酸化電流値 (μA) | | 硫化リチウム | | | | |
|---------------|------|--------|------|------|------|------|
| | | 本実施例 | Li-1 | Li-2 | Li-3 | Li-4 |
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 0.24 | 0.61 | 0.79 | 0.42 | 0.57 |
| | Si-1 | 0.86 | 1.52 | 2.09 | 0.94 | 1.22 |
| | Si-2 | 0.55 | 1.31 | 1.52 | 0.72 | 1.63 |

【0025】《実施例2》本実施例では、各種硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物より合成されるリ

チウムイオン伝導性固体電解質として、 $0.01\text{Li}_2\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表されるオキシ硫化物ガラスを合成し、その電気化学特性を評価した。ただし、硫化リチウムを合成するためのガス状硫黄源としては、実施例1で用いた硫化水素に代えて、水素と硫黄蒸気の混合ガスを用いた。以下にその詳細を述べる。まず、硫化リチウムは下記の方法で合成した。内径15mm、長さ200mmの硬質ガラス管中央部に、直径0.5mmの穴を多数あけたステンレス鋼製の多孔板を取り付けた。このガラス管の前記多孔板上方の流動反応層に、粒子径が0.7mm~1.2mmの範囲に分級した水酸化リチウム-水塩を充填し、さらに多孔板の下部に硫黄を入れた。流動反応層下部からアルゴンで希釈した水素ガスを1000ml/分の割合で導入し、流動反応層が水素と硫黄蒸気の混合ガス雰囲気となるようにしつつ、350℃に加熱し、60分間反応させることにより、硫化リチウムを得た。

【0026】このようにして得た硫化リチウム、実施例1で得た硫化ケイ素、さらに比較例で得た硫化リチウム(Li-2)、硫化ケイ素(Si-2)を用い、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。このようにして得た固体電解質の電気化学特性を評価するため、実施例1と同様のイオン伝導度の測定ならびに電位-電流特性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導度を表3に、8Vまで電位掃引した際に流れた酸化電流値を表4にそれぞれ示す。これらから、イオン伝導度はいずれの固体電解質も $1 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 以上の値を示している。しかし、従来の方法で合成した硫化リチウムあるいは硫化ケイ素を用いたものは、本発明による硫化リチウム、硫化ケイ素を用いたものに比べて大きな酸化電流値を示しており、電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じていることを示唆した。以上のことから、本発明によると電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じにくい、優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質が得られることがわかった。

【0027】

【表3】

| イオン伝導度 ($\times 10^{-3}\text{S/cm}$) | | 硫化リチウム | |
|---|------|--------|------|
| | | 本実施例 | Li-2 |
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 1.5 | 1.3 |
| | Si-2 | 1.1 | 1.1 |

【0028】

【表4】

| 酸化電流値 (μA) | | 硫化リチウム | |
|----------------------------|------|--------|------|
| | | 本実施例 | Li-2 |
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 0.21 | 0.61 |
| | Si-2 | 0.56 | 1.21 |

【0029】《実施例3》本実施例においては、各種硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン伝導性固体電解質として、 $0.60\text{Li}_2\text{S}-0.40\text{SiS}_2$ で表される硫化物ガラスを合成し、その電気化学特性を評価した。以下にその詳細を述べる。硫化リチウム、硫化ケイ素としては、実施例1で合成したもの、ならびに比較例で得た硫化リチウム(Li-2)、硫化ケイ素(Si-2)を用い、以下の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。硫化リチウムと硫化ケイ素をモル比で60:40の割合で秤量混合した。この混合物をグラッシ-カーボン製坩堝に充填し、アルゴンガス気流中で1000℃で2時間溶融した。その後、融液を液体窒素中に滴下することにより、リチウムイオン伝導性固体電解質を得た。

【0030】このようにして得た固体電解質の電気化学特性を評価するため、実施例1と同様のイオン伝導度の測定ならびに電位-電流特性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導度を表5に、8Vまで電位掃引した際に流れた酸化電流値を表6にそれぞれ示す。これらから、イオン伝導度はいずれの固体電解質も大きな違いは見られなかった。しかし、従来の合成法により得られた硫化リチウムあるいは硫化ケイ素を用いたものは、本発明による硫化リチウム、硫化ケイ素を用いたものに比べて大きな酸化電流値を示しており、電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じていることを示唆した。以上のことから、本発明によると電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じにくい、優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質が得られることがわかった。

【0031】

【表5】

| イオン伝導度 ($\times 10^{-3}\text{S/cm}$) | | 硫化リチウム | |
|---|------|--------|------|
| | | 本実施例 | Li-2 |
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 0.68 | 0.52 |
| | Si-2 | 0.48 | 0.44 |

【0032】

【表6】

11

| 酸化電流値 (μA) | | 硫化リチウム | |
|----------------------------|------|--------|------|
| | | 本実施例 | Li-2 |
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 0.20 | 0.54 |
| | Si-2 | 0.77 | 1.01 |

【0033】《実施例4》本実施例においては、各種硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン伝導性固体電解質として、 $0.05\text{Li}_2\text{O}-0.60\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ で表されるオキシ硫化物ガラスを合成し、その電気化学特性を評価した。以下にその詳細を述べる。硫化リチウム、硫化ケイ素としては、実施例1で合成したもの、さらに比較例で得た硫化リチウム(Li-2)、硫化ケイ素(Si-2)を用い、以下の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。また、酸化リチウムは、市販試薬特級品を用いた。硫化リチウムと硫化ケイ素、ならびに酸化リチウムをモル比で60:35:5の割合で秤量混合した。この混合物をグラッシーカーボン製坩堝に充填し、窒素ガス気流中で1000℃で2時間熔融した。この熔融物を実施例1と同様に双ローラーで超急冷することにより、リチウムイオン伝導性固体電解質を得た。

【0034】このようにして得た固体電解質の電気化学特性を評価するため、実施例1と同様のイオン伝導度の測定ならびに電位-電流特性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導度を表7に、8Vまで電位掃引した際に流れた酸化電流値を表8にそれぞれ示す。これらから、イオン伝導度はいずれの固体電解質も $1 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 以上の値を示しているものの、従来の合成法により得られた硫化リチウムあるいは硫化ケイ素を用いたものは、本発明による硫化リチウム、硫化ケイ素を用いたものに比べて大きな酸化電流値を示しており、電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じていることを示唆した。以上のことから、本発明によると電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じにくい、優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質が得られることがわかった。

【0035】

【表7】

| イオン伝導度 ($\times 10^{-3}\text{S/cm}$) | | 硫化リチウム | |
|---|------|--------|------|
| | | 本実施例 | Li-2 |
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 1.3 | 1.1 |
| | Si-2 | 1.1 | 0.97 |

【0036】

【表8】

12

| 酸化電流値 (μA) | | 硫化リチウム | |
|----------------------------|------|--------|------|
| | | 本実施例 | Li-2 |
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 0.22 | 0.69 |
| | Si-2 | 0.83 | 1.12 |

【0037】《実施例5》本実施例においては、各種硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン伝導性固体電解質として、 $0.60\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2-0.05\text{B}_2\text{S}_3$ で表される硫化物ガラスを合成し、その電気化学特性を評価した。以下にその詳細を述べる。硫化リチウム、硫化ケイ素としては、実施例1で合成したもの、さらに比較例で得た硫化リチウム(Li-2)、硫化ケイ素(Si-2)を用い、以下の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。硫化リチウムと硫化ケイ素、硫化ホウ素をモル比で60:35:5の割合で秤量混合した。ただし硫化ホウ素は、市販試薬特級品を用いた。この混合物を石英管中に減圧封管し、1000℃で2時間熔融した。その後、石英管を水中に入れ急冷することで、リチウムイオン伝導性固体電解質を得た。

【0038】このようにして得た固体電解質の電気化学特性を評価するため、実施例1と同様のイオン伝導度の測定ならびに電位-電流特性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導度を表9に、8Vまで電位掃引した際に流れた酸化電流値を表10にそれぞれ示す。これらから、イオン伝導度はいずれの固体電解質も大きな違いは見られなかったものの、従来の合成法により得られた硫化リチウムあるいは硫化ケイ素を用いたものは、本発明による硫化リチウム、硫化ケイ素を用いたものに比べて大きな酸化電流値を示しており、電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じていることを示唆した。以上のことから、本発明によると電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じにくい、優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質が得られることがわかった。

【0039】

【表9】

| イオン伝導度 ($\times 10^{-3}\text{S/cm}$) | | 硫化リチウム | |
|---|------|--------|------|
| | | 本実施例 | Li-2 |
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 0.55 | 0.49 |
| | Si-2 | 0.52 | 0.48 |

【0040】

【表10】

| 酸化電流値 (μA) | | 硫化リチウム | |
|----------------------------|------|--------|------|
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 0.21 | 0.49 |
| | Si-2 | 0.72 | 0.81 |

【0041】《実施例6》本実施例においては、各種硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン伝導性固体電解質として、 $0.60\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2-0.05\text{P}_2\text{S}_5$ で表される硫化物ガラスを合成し、その電気化学特性を評価した。以下にその詳細を述べる。硫化リチウム、硫化ケイ素としては、実施例1で合成したもの、さらに比較例で得た硫化リチウム(Li-2)、硫化ケイ素(Si-2)を用い、以下の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。硫化リチウムと硫化ケイ素、硫化リンをモル比で60:35:5の割合で秤量混合した。ただし硫化リンは、市販試薬特級品を用いた。この混合物を石英管中に減圧封管し、 1000°C で2時間溶融した。その後、石英管を水中に入れ急冷することで、リチウムイオン伝導性固体電解質を得た。

【0042】このようにして得た固体電解質の電気化学特性を評価するため、実施例1と同様のイオン伝導度の測定ならびに電位-電流特性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導度を表11に、8Vまで電位掃引した際に流れた酸化電流値を表12にそれぞれ示す。これらから、イオン伝導度はいずれの固体電解質も大きな違いは見られなかったものの、従来の合成法により得られた硫化リチウムあるいは硫化ケイ素を用いたものは、本発明による硫化リチウム、硫化ケイ素を用いたものに比べて大きな酸化電流値を示しており、電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じていることを示唆した。以上のことから、本発明によると電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じにくい、優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質が得られることがわかった。

【0043】

【表11】

| イオン伝導度 ($\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$) | | 硫化リチウム | |
|--|------|--------|------|
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 0.43 | 0.38 |
| | Si-2 | 0.36 | 0.32 |

【0044】

【表12】

| 酸化電流値 (μA) | | 硫化リチウム | |
|----------------------------|------|--------|------|
| 硫化ケイ素 | 本実施例 | 0.23 | 0.51 |
| | Si-2 | 0.64 | 0.74 |

【0045】《実施例7》本実施例においては、水酸化リチウムとガス状硫黄源を各種温度で反応させることにより合成された硫化リチウムを用い、これと硫化ケイ素を含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン伝導性固体電解質として、 $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表されるオキシ硫化物ガラスを合成し、その電気化学特性を評価した。以下にその詳細を述べる。硫化リチウムとしては、導入ガスを硫化水素に切り替えた後の加熱温度を 100°C 、 150°C 、 200°C 、 300°C 、 400°C 、または 450°C とした以外は、実施例1と同様の方法で合成した。また、硫化ケイ素としては、実施例1で合成したもの、またリン酸リチウムは市販試薬特級品を用いた。これらの硫化リチウム、硫化ケイ素、およびリン酸リチウムを用い、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

【0046】このようにして得た固体電解質の電気化学特性を評価するため、実施例1と同様のイオン伝導度の測定ならびに電位-電流特性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導度ならびに、8Vまで電位掃引した際に流れた酸化電流値を表13に示す。この結果より、硫化リチウムを合成する際の加熱温度を 130°C 以上、 445°C 以下とする本発明によると、高いイオン伝導性を示し、電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じにくい、優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質が得られることがわかった。

【0047】

【表13】

| 硫化リチウム加熱温度 (℃) | イオン伝導度 ($\times 10^{-3} \text{ S/cm}$) | 酸化電流値 ($\mu \text{ A}$) |
|-------------------|---|------------------------------|
| 100 | 0.0024 | 0.11 |
| 150 | 1.1 | 0.20 |
| 200 | 1.6 | 0.21 |
| 300 | 1.8 | 0.22 |
| 400 | 1.8 | 0.19 |
| 450 | 0.051 | 0.23 |

【0048】《実施例8》本実施例においては、水酸化リチウムとガス状硫黄源を反応させることにより合成された硫化リチウムと、ケイ素粉末を分散させた硫黄を各種温度で加熱することにより合成された硫化ケイ素を用い、これらを含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン伝導性固体電解質として、 $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ で表されるオキシ硫化物ガラスを合成し、その電気化学特性を評価した。以下にその詳細を述べる。硫化ケイ素としては、ケイ素粉末を分散させた硫黄を入れた石英管容器内を排気した後、容器を 300°C あるいは 400°C で加熱したもの、石英管容器内を排気した後、密封容器の一部を 470°C で、また他の一部を 700°C 、 800°C あるいは 900°C でそれぞれ150時間加熱した以外は、実施例1と同様の方法で合成した。また、硫化リチウムとしては、実施例1で合成したもの、またリン酸リチウムは市販試薬特級品を用いた。これらの硫化リチウム、硫化ケイ素、およびリン酸リチウムを用い、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

【0049】このようにして得た固体電解質の電気化学特性を評価するため、実施例1と同様のイオン伝導度の*

*測定ならびに電位-電流特性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導度ならびに、8Vまで電位掃引した際に流れた酸化電流値を表14に示す。ただし、硫化ケイ素合成時の加熱温度を 300°C としたものについては、ガラス状の固体電解質を得ることができず、また得られた物質は電子伝導性を示した。このことは、得られた硫化ケイ素中に多量のケイ素が残留していたことによるものと考えられる。また、表14より、硫化ケイ素合成時の加熱温度を 900°C としたものについても、固体電解質中に黒色の不純物が観察され、また、電位-電流特性においても不純物の電子伝導性によるものと考えられる大きな電流値が観測されたことから、ケイ素が残留しているものと考えられる。以上のことから、ケイ素に熔融硫黄を添加、攪拌した後、熔融硫黄中に分散させ、反応容器内を減圧とした後の加熱温度を 400°C 以上、 800°C 以下とする本発明によると、高いイオン伝導性を示し、電子伝導性あるいは固体電解質の酸化分解反応が生じにくい、優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質が得られることがわかった。

【0050】

【表14】

| 硫化ケイ素加熱温度 (℃) | イオン伝導度 ($\times 10^{-3} \text{ S/cm}$) | 酸化電流値 ($\mu \text{ A}$) |
|------------------|---|------------------------------|
| 400 | 1.0 | 0.20 |
| 700 | 1.8 | 0.24 |
| 800 | 1.3 | 0.30 |
| 900 | 0.96 | 21.0 |

【0051】《実施例9》本実施例においては、水酸化リチウムとガス状硫黄源を反応させることにより合成された硫化リチウムと、ケイ素粉末と硫黄との各種割合の混合比のものを 700°C で加熱することにより合成された硫化ケイ素を用い、これらを含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン伝導性固体電解質として、 $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ で表されるオキシ硫化物ガラスを合成し、その電気化学特性を評価した。以下にその詳細を述べる。硫化ケイ素としては、ケイ素と硫黄の混合比を、ケイ素100gに対して硫黄の量を200g（ケイ素と硫黄のモル比1：1.75に対応）、300g（ケイ素と硫黄のモル比

1：2.63に対応）、400g（ケイ素と硫黄のモル比1：3.5に対応）、500g（ケイ素と硫黄のモル比1：4.38に対応）とした以外は、実施例1と同様の方法で合成した。また、硫化リチウムとしては、実施例1で合成したもの、またリン酸リチウムは市販試薬特級品を用いた。これらの硫化リチウム、硫化ケイ素、リン酸リチウムを用い、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

【0052】このようにして得た固体電解質の電気化学特性を評価するため、実施例1と同様のイオン伝導度の測定ならびに電位-電流特性の測定を行った。その結果、得られたイオン伝導度ならびに、8Vまで電位掃引

した際に流れた酸化電流値を表15に示す。混合した硫黄量を200gとしたものでは、イオン伝導度は $0.75 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の値しか示さず、また酸化電流値も比較的大きな値を示した。また、得られた固体電解質中に硫化ケイ素中に残存していた未反応のケイ素と考えられる黒色の不純物の存在が観測された。また、混合硫黄量が500gのものについては、得られた固体電解質中に失透した部分が多く観測された。このことは、固体電解質合成時の出発物質として秤量した硫化ケイ素中に多くの硫黄が残存しており、出発物質中のガラス形成剤である硫化ケイ素量が意図する量より少なく、その結果、固体電解質の一部が結晶化したことによるものと考えられる。また、イオン伝導度に関しても、固体電解質中に結晶質の部分が多く存在したことから、低い値を示したものと考えられる。以上のことから、ケイ素に熔融硫黄を添加する際に、ケイ素と硫黄の混合率が、モル比で1:2、2~1:3、6とする本発明によると、高いイオン伝導性を示し、電子伝導性あるいは固体電解質の酸分解反応が生じにくい、優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質が得られることがわかった。

【0053】

【表15】

| 混合硫黄量 (g) | イオン伝導度 ($\times 10^{-3} \text{ S/cm}$) | 酸化電流値 ($\mu \text{ A}$) |
|--------------|---|------------------------------|
| 200 | 0.75 | 0.65 |
| 300 | 1.8 | 0.24 |
| 400 | 1.3 | 0.30 |
| 500 | 0.28 | 0.36 |

*30

*【0054】なお、上記の実施例においては、少なくとも硫化リチウムと硫化ケイ素を含む複数の化合物より合成されるリチウムイオン伝導性固体電解質として、 $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ など特定のものについてのみ説明したが、これら実施例で説明したものと組成の異なるもの、あるいは、 $\text{Li}_2\text{BO}_3 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{GeS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ など実施例では説明しなかったリチウムイオン伝導性固体電解質についても同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明はこれら実施例で説明したリチウムイオン伝導性固体電解質に限定されるものではない。

【0055】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、高いイオン伝導性と、低い電子伝導性などの優れた電気化学特性を示すリチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 近藤 繁雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 池田 信彦
東京都日野市旭が丘3-3-33 古河機械
金属株式会社日野研究所内

(72)発明者 山本 一富
東京都日野市旭が丘3-3-33 古河機械
金属株式会社日野研究所内

(72)発明者 植松 敏勝
東京都日野市旭が丘3-3-33 古河機械
金属株式会社日野研究所内